

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-210830

(43)Date of publication of application : 29.07.2004

---

(51)Int.Cl. C08L101/00  
C08J 3/16  
C08K 7/02

---

(21)Application number : 2002-378830

(71)Applicant : JSR CORP  
TAJI KAZUYUKI

(22)Date of filing : 27.12.2002

(72)Inventor : TAJI KAZUYUKI  
SATO YOSHITOMO  
KOBAYASHI NAOICHI  
UDAGAWA YOSHIYUKI

---

(54) ELASTOMER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an elastomer composition having a good processability, and improved with high heat generating property and breaking characteristics.

SOLUTION: This elastomer composition contains (A) 100 pts. wt. elastomer and (B) 0.1-150 pt. wt. carbon nanotube.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

2004-210830

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

5 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

10

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

15 [Claim 1]

(A) The elastomer constituent characterized by carrying out 0.1-150 weight section content of the (B) carbon nanotube to the elastomer 100 weight section.

[Claim 2]

20 (A) The elastomer constituent according to claim 1 whose elastomer is at least one sort chosen from the group of natural rubber, synthetic rubber, and thermoplastic elastomer.

[Claim 3]

25 The elastomer constituent according to claim 2 whose synthetic rubber is at least one sort chosen from the group of butadiene rubber, styrene-butadiene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, polyisoprene rubber, isobutylene isoprene rubber, acrylic rubber, ethylene-propylene rubber, ethylene propylene diene rubber, silicone rubber, a fluororubber, and high styrene rubber.

[Claim 4]

(B) The elastomer constituent according to claim 1 to 3 whose carbon nanotube is a sea urchin mold carbon nanotube.

[Claim 5]

30 The manufacture approach of an elastomer constituent including the process which mixes natural rubber latex, and/or an emulsion-polymerization rubber solution and carbon nanotube drainage system dispersion liquid to homogeneity, and the process which carries out co-coagulation of the mixed liquor.

[Claim 6]

35 The manufacture approach of an elastomer constituent including the process which mixes to homogeneity the elastomer distributed to the solution polymerization elastomer solution and/or the solvent, and carbon nanotube dispersion liquid, and the process which carries out desolventization of the mixed liquor.

[Claim 7]

40 (B) The manufacture approach of an elastomer constituent according to claim 5 to 6 that a carbon nanotube is a sea urchin mold carbon nanotube.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to an elastomer constituent and its manufacture approach. It is related with the elastomer constituent which has good workability and was excellent in a destructive property and high febrility by using a carbon nanotube instead of and its manufacture approach in more detail. [carbon black ]

[0002]

[Description of the Prior Art]

Conjugated diene system rubber equipped with workability, high febrility, and a high destructive property is desired as a rubber ingredient for high performance tires with the improvement demand of stability to an automobile in recent years. Usually, although it is common to make [many] the amount of fillers in order to make it high febrility, there is a problem on which lowering and workability of a destructive property get worse in this case.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Using elastomer components, such as natural rubber and polybutadiene rubber, this invention has good workability and is to offer the elastomer constituent excellent in a destructive property and high febrility.

[0004]

[Means for Solving the Problem]

This invention relates to the elastomer constituent characterized by carrying out 0.1–150 weight section content of the (B) carbon nanotube to the (A) elastomer 100 weight section.

Here, as a (A) elastomer, at least one sort chosen from the group of natural rubber, synthetic rubber, and thermoplastic elastomer is mentioned.

Moreover, as the above-mentioned synthetic rubber, at least one sort chosen from the group of butadiene rubber, styrene-butadiene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, polyisoprene rubber, isobutylene isoprene rubber, acrylic rubber, ethylene-propylene rubber, ethylene propylene diene rubber, silicone rubber, a fluororubber, and high styrene rubber is desirable.

Moreover, as the above-mentioned thermoplastic elastomer, at least one sort chosen from the group of 1, 2-syndiotactic polybutadiene, a hydrogenation diene system (\*\*) polymer, and a block copolymer is desirable.

The elastomer constituent of this invention can be obtained by the manufacture approach including the process which mixes natural rubber latex, and/or an emulsion-polymerization rubber solution and carbon nanotube drainage system dispersion liquid to homogeneity, and the process which carries out co-coagulation of the mixed liquor.

Moreover, the elastomer constituent of this invention can be obtained by the manufacture approach including the process which mixes to homogeneity the elastomer distributed to the solution polymerization elastomer solution and/or the solvent (dissolution), and carbon nanotube dispersion liquid, and the process which carries out desolventization of the mixed

liquor.

As the above-mentioned (B) carbon nanotube used for the above elastomer constituent and its manufacture approach of this invention, a sea urchin mold carbon nanotube is desirable.

[0005]

5 [The desirable operation gestalt of invention]

(A) As an elastomer, at least one sort chosen from the group of natural rubber, synthetic rubber, and thermoplastic elastomer is mentioned.

10 Among these, as the above-mentioned synthetic rubber, at least one sort chosen from the group of butadiene rubber, styrene-butadiene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber, polyisoprene rubber, isobutylene isoprene rubber, acrylic rubber, ethylene-propylene rubber, ethylene propylene diene rubber, silicone rubber, a fluororubber, and high styrene rubber is desirable.

[0006]

15 In this invention, as for the Mooney viscosity (1+4,100 degree C of ML(s)) of the (A) elastomer, it is desirable that it is the range of 30-200, and disruptive strength gets worse, and less than by 30, on the other hand, if 200 is exceeded, workability will fall. Moreover, it is inferior to workability, and although it is not desirable, Mooney viscosity is lowered to 100 or less, and it can make it possible to be that extender oil and weight average molecular weight, such as aromatic series system process oil and naphthene process oil, add 150,000 or less liquefied polymer, and to use it satisfactory on processing, if Mooney viscosity (1+4,100 degree C of ML(s)) remains as it is also as for the polymer exceeding 150. Although it will not be restricted especially if it is the extender oil and the softener which are usually used for diene system rubber as extender oil used, the extender oil of a straight-mineral-oil system is used preferably. Generally, the extender oil of straight mineral oil is the mixture of aromatic series system oil, alicycle group system oil, and aliphatic series system oil, it is classified according to these amount rates with the aromatic series system, the alicycle group system, and the aliphatic series system, and anything can be used for it. Especially, a viscosity specific gravity constant (V. G.C. value) is desirable from the point of low hysteresis nature / wet skidding resistance, and the aromatic series system straight mineral oil (aroma tick oil) of 0.900-1.049 and the aliphatic series system straight mineral oil (naphthenic oil) of 0.800-0.899 are used.

20 According to this invention, the oil exhibition elastomer which consists of the (A) elastomer 100 weight section of this invention, and extender oil 5 - 50 weight sections is offered preferably.

[0007]

35 In addition, the approach which is used about the usual solution polymerization method in the case of the polymerization reaction solution containing the (A) elastomer, For example, after adding a stabilizer etc. in the state of a solution, extender oil and weight average molecular weight, such as aromatic series system process oil and naphthene process oil, add 150,000 or less liquefied polymer (or solution of said liquefied polymer) if needed. An elastomer and a solvent can be separated and washed by the direct drying method or the steam stripping method, it can dry with a vacuum dryer, hot air drying equipment, a roll, etc., and the (A) elastomer for which this invention is used can be isolated.

[0008]

40 Next, although not limited especially about the class or the manufacture approach of the (B)

carbon nanotube which are used by this invention, it is formed from carbon and a diameter makes the shape of a tube to nano meter order. For example, the carbon nanotube obtained by the manufacture approach indicated by each official report, such as JP,6-157016,A, JP,6-280116,A, JP,10-203810,A, and JP,11-11917,A, can be used. Although it is becoming  
5 general to use an arc discharge method, a laser evaporation method, a thermal decomposition method, the method of using plasma discharge, etc. are studied by composition of a carbon nanotube in recent years, and can also use the carbon nanotube obtained by those approaches for it.

[0009]

10 The carbon nanotube has the structure with which 6 angle mesh which a carbon atom constitutes was connected in the shape of a tube. As for the thing of one-sheet structure, the tube of 6 angle mesh is called a single Wall nanotube (it is hereafter called SWNT for short), and, on the other hand, what consists of tubes of multilayer 6 angle mesh is called the multi-wall nanotube (it is hereafter called MWNT for short). It is determined to some extent by a synthetic  
15 approach, conditions, etc. of what kind of structure a carbon nanotube is obtained.

[0010]

Although an amorphous carbon nano particle, fullerene, a metal nano particle, etc. are mixed in a carbon nanotube and coincidence as a by-product, these by-products may be contained in the product, but if the carbon nanotube of a high grade is used, in addition, a property will become  
20 good. Since it is meltable to organic solvents, such as toluene, hydrogen disulfide, benzene, and a chlorobenzene, fullerene can be extracted. Moreover, between the layers of a carbon nanotube, since it is narrower than between the layers of a carbon nano particle or a graphite piece, it is possible to use this, only for a nano particle and a graphite piece to form an intercalation compound selectively, to make them sinter at low temperature more, and to  
25 remove. Consumption of the nanotube by the part and combustion to which processing temperature became low can be suppressed by this, and recovery increases.

[0011]

Moreover, although based also on a generation method, a carbon nanotube is the ingredient of a high aspect ratio, and has the structure with which what was generated became entangled  
30 intricately in many cases. Although you may make it distribute by ultrasonic distribution etc., these may carry out grinding processing on condition that predetermined [desirable], and may process the die length of a carbon nanotube shorter than a generate time. Although the approach of grinding processing is not limited, the method of using the ball mill containing the water containing dry grinding methods, such as shear and trituration, or a surface active agent,  
35 an organic solvent, etc., a homogenizer, etc. is adopted.

[0012]

The (B) carbon nanotube used by this invention is not what was restricted to SWNT or MWNT. Furthermore, what contains a metal, or other inorganic substances and organic substance in a carbon nanotube, the thing with which carbon or other matter were filled up in the carbon  
40 nanotube, and a carbon nanotube can also use the thing of the shape of a coiled form (spiral) or fibril, and the other so-called nano fibers. Although the diameter and die length of a carbon nanotube are not limited, either, 1-20nm and tube die length have [the diameter of points, such as the ease of manufacture, and functional manifestation nature, to a carbon nanotube] the



range desirable [ moreover, ] of 50nm – 100 micrometers.

[0013]

Especially as a (B) carbon nanotube used for this invention, a sea urchin mold carbon nanotube is desirable. If this sea urchin mold carbon nanotube makes a rare earth metal a catalyst and arc discharge is performed, SWNT of a form like a sea urchin will be compounded. Since the long carbon nanotube compounded by Fe, nickel, Co, etc. is too long, it has the fault that dispersibility worsens. On the other hand, in the case of the sea urchin mold SWNT, the length is as short as 50–100nm, and, for a straight elongation \*\*\*\*\* reason, the effectiveness that reinforcement nature is high and the destructive strength of the elastomer constituent obtained is large is acquired by the radial to the above-mentioned (A) elastomer.

[0014]

(A) -- the blending ratio of coal of -- (B) component -- the (A) elastomer 100 weight section -- receiving -- the (B) carbon nanotube -- the 0.1 – 150 weight section -- it is the 5 – 100 weight section preferably. Destructive strength is inferior in under the 0.1 weight section. On the other hand, if the 150 weight sections are exceeded, workability will get worse.

[0015]

In order to obtain the elastomer constituent of this invention, \*\*1 When an elastomer is a latex system, the (B) carbon nanotube by blending both as drainage system dispersion liquid (A) Moreover, \*\*2 (A) When an elastomer is a solution system, things can be obtained and carried out by blending both as dispersion liquid which distributed the (B) carbon nanotube to the solvent (dissolution).

[0016]

Namely, \*\*1 (A) What is necessary is to mix natural rubber latex, and/or an emulsion-polymerization rubber solution and carbon nanotube drainage system dispersion liquid to homogeneity, and just to carry out co-coagulation of this mixed liquor subsequently, when an elastomer is a latex system.

After using together water independent, an emulsifier, or a dispersant and specifically carrying out preliminary mixing of the carbon nanotube by concentration five to 50% of the weight, homogeneity is distributed using churning equipments, such as a homogenizer, and it is made to slur. Subsequently, rubber latex is added and agitated into the above-mentioned carbon nanotube slurry liquid, and it mixes to homogeneity. Subsequently, into salt water of 1 – 20 % of the weight of concentration, the mixture of the above-mentioned carbon nanotube slurry and rubber latex is added gradually, and pH is adjusted to 4–7 using an acid. A congelation is filtered at wire gauze and a recovery polymer is washed if needed. Subsequently, this recovery polymer is dried for 1 to 10 hours using 70–120-degree C hot air drying equipment, and a co-coagulated substance is obtained.

[0017]

Moreover, \*\*2 (A) What is necessary is to mix to homogeneity the elastomer and carbon nanotube dispersion liquid which were distributed to for example, the solution polymerization elastomer solution, the solvent, etc. (dissolution), and just to carry out desolventization of this mixed liquor subsequently, when an elastomer is a solution system.

Homogeneity is distributed using churning equipments, such as a homogenizer, and a carbon nanotube is made to specifically slur, after using together an organic solvent, a water

independent, an emulsifier, or a dispersant and carrying out preliminary mixing at 5 – 50 % of the weight. Subsequently, a solution polymerization elastomer solution is added and agitated into the above-mentioned carbon nanotube slurry liquid, and it mixes to homogeneity. Then, stabilizers, such as 2,6-di-t-butyl-p-cresol, are added, it deliquors by steam stripping, rubber is dried with 100–120-degree-C hot calender roll, and a co-coagulated substance is obtained.

[0018]

In addition, above-mentioned \*\*1 – \*\*2 In \*\*\*\*\*, a carbon nanotube may be the case where it is dissolving only not only in when distributing in the drainage system or the solvent system.

[0019]

A vulcanizing agent can be used for the elastomer constituent of this invention in the range of 1 – 6 weight section preferably [it is desirable and] to 0.5 – 10 weight section and a part to the (A) elastomer 100 weight section.

[0020]

In addition to this as a vulcanizing agent, sulfur can be typically mentioned for a sulfur content compound, peroxide, etc. again.

[0021]

Moreover, it uses together with a vulcanizing agent and \*\*\*\* for amounts [vulcanization accelerators /, such as a sulfenamide system, a guanidine system, and a thiuram system,] as occasion demands is also good. Furthermore, \*\*\*\* for amounts [processing aid / a zinc white a vulcanization assistant, an antioxidant,] as occasion demands is also good.

[0022]

Furthermore, the following compatibilizer can also be added at the time of kneading in order to raise further the workability amelioration at the time of kneading or a wet skidding property, low hysteresis-loss nature, and wear-resistant balance to the elastomer constituent of this invention.

A desirable compatibilizer is an organic compound chosen from an epoxy group content compound, a carboxylic-acid compound, a carboxylate compound, a ketone compound, an ether compound, an aldehyde compound, and hydroxyl group-containing compound, or is a silicone compound chosen from an alkoxysilane compound, a siloxane compound, and an amino silane compound.

[0023]

The following compound is mentioned as an example of the organic compound of a compatibilizer.

epoxy group content compound: -- butyl glycidyl ether, diglycidyl ether, a propylene oxide, and neopentyl glycol -- SIG -- the RISHIJIRU ether, an epoxy resin, epoxidized soybean oil, epoxidation fatty acid ester, etc.

Carboxylic-acid compound: An adipic acid, octylic acid, a methacrylic acid, etc.

Carboxylate compound: Acrylic ester, acrylic-acid diethylene, ethyl methacrylate, alt.acetic ester, an ethyl acetoacetate, butyl acetate, isopropyl acetate, dimethyl carbonate, p-hydroxyphenylacetic acid, a polyester plasticizer, a stearin acid system plasticizer, etc.

Ketone compound: Methylcyclohexanone, an acetylacetone, etc.

Ether compound: Isopropyl ether, dibutyl ether, etc.

Aldehyde compound: Undecylenic aldehyde, decyl aldehyde, a vanillin,

3,4-dimethoxybenzaldehyde, cuminaldehyde, etc.

hydroxyl-group-containing-compound: — isopropyl alcohol, a butanol, an octanol, octanediol, ethylene glycol, methyl cyclohexanol, 2-mercaptoethanol, 3-methyl-3-methoxy-1-butanol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1-OKUTA decanol, a diethylene glycol, a butylene glycol, and a jib --  
5 a CHIREN glycol, triethylene glycol, etc.

Especially, an epoxy group content compound, an amino-group content compound, and hydroxyl group-containing compound are desirable.

[0024]

As the example of the silicone compound of a compatibilizer,

10 Alkoxysilane compound: Trimethylmethoxysilane, trimethylethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl triphenoxysilane, a tetra-ethoxy silane, methyldiethoxysilane, vinyltrimetoxysilane, etc.,

Siloxane compound: Dimethylsiloxane oligomer, silicone oil, amino denaturation silicone oil, epoxy denaturation silicone oil, carboxyl denaturation silicone oil, polyether denaturation silicone  
15 oil, alkyl denaturation silicone oil, higher-fatty-acid ester denaturation silicone oil, high-class alkoxy denaturation silicone oil, higher-fatty-acid content silicone oil, etc.,

Amino silane compound: Hexa methyl gardenia fruit RAZAN, a nona MECHIRUTORI silazane, an ANIRI trimethyl silane, bis(dimethylamino) dimethylsilane, bis(diethylamino) dimethylsilane, the triethyl amino silane of a silazane compound and bis(dimethylamino) dimethylsilane, etc. are  
20 desirable especially.

[0025]

Although the elastomer constituent of this invention can also be prepared by blending other additives and kneading on the following conditions as mentioned above after it uses (A) – (B) component as complex by co-coagulation or \*\*\*\*\*, further, it can mix as follows and it can  
25 also manufacture the (A) elastomer, the (B) carbon nanotube, other additives, etc.

(1) The (A) component, the (B) component, the manufacture approach including the process which mixes other additives simultaneously.

(2) The manufacture approach including the process which mixes the (A) component and the (B) component beforehand by the solid state, and the process which mixes other additives with the  
30 mixture.

[0026]

Under the present circumstances, 20–200 degrees C of each component can be prepared by kneading at the temperature of 20–180 degrees C preferably using kneading machines, such as a Banbury mixer.

35 After cooling the obtained mixture, a vulcanizing agent, vulcanization accelerators, etc., such as sulfur, are further blended using a Banbury mixer or a roll mill, it vulcanizes at the temperature of 140–180 degrees C preferably, and 130–200 degrees C of the vulcanized rubber of an arbitration configuration, i.e., rubber goods, can be manufactured [after fabricating in a predetermined configuration].

40 [0027]

The elastomer constituent of this invention can be used suitable for high performance tire applications and rubber vibration insulators, such as a tread, a sidewall, and a carcass, and can be used suitable also for the industrial supply of others, such as a belt, a hose, a rubber



vibration insulator, and footwear.

[0028]

[Example]

Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention does not receive a limit at all according to these examples.

[0029]

In addition, various kinds of measurement in an example depended on the following approach.

(1) Combined styrene content

It asked by 270MHz<sup>1</sup> H-NMR.

(2) Mooney viscosity (1+4,100 degree C of ML(s))

JIS According to K6300, it asked at the temperature of 100 degrees C for rotor operating time 4 minutes for L rotor, and preheating 1 minute.

[0030]

Example 1

The water 200 weight section, the rosin acid soap 4.5 weight section, the butadiene 76.5 weight section, the styrene 23.5 weight section, and the t-dodecyl mercaptan 0.3 weight section were taught to the container for polymerizations which carried out the nitrogen purge.

Then, the temperature of the container for polymerizations was set as 5 degrees C, the p-menthonaphtene hydroperoxide 0.1 weight section, the ethylenediaminetetraacetic acid sodium 0.07 weight section, the ferrous-sulfate 7 hydrate 0.05 weight section, and the sodium formaldehyde sulfoxylate 0.15 weight section were added as a radical polymerization initiator, and the polymerization was stopped. Subsequently, steam stripping recovered the unreacted monomer and the diene system rubber latex of 21 % of the weight of solid content concentration was obtained.

Then, mixed the diene system rubber latex and the carbon nanotube slurry of 6 % of the weight of concentration so that a carbon nanotube might serve as 20 weight sections to the rubber 100 weight section, made it solidify by the sulfuric acid and the sodium chloride, considered as crumb, it was made to dry with hot air drying equipment, and the rubber constituent A of table 1 publication was obtained.

[0031]

According to the combination formula of a publication, 250 cc lab PURASUTO mill kneading machine is used for a table 2 using the obtained rubber constituent A. The rubber constituent A 120g, 3g of zinc whites, 2g of stearin acid, 1g of antioxidants, After kneading 1.5g and a vulcanization accelerator D by 1g and kneading 1.5g of sulfur at 70 degrees C for wax 1g and a vulcanization accelerator CZ for 1 minute, according to the following, physical-properties assessment of vulcanized rubber was performed using the vulcanizate which performed vulcanization for 30 minutes at 145 degrees C.

[0032]

<Physical-properties assessment of vulcanized rubber>

(b) Tensile strength (300% modulus), TB, EB

Tensile strength (300% modulus) is JIS. It measured according to K6301.

It expresses as a characteristic, and tensile strength is so large that a numeric value is large, and a destructive property is good.

TB and EB are also JIS. It measured according to K6301.

(b) 50-degree-C rebounding

JIS It measured according to K6301. In addition, it measured at 50 degrees C. It becomes high febrility, so that this numeric value is small.

5 [0033]

Example 2

EP21 made from JSR Dissolved 200g in 1l. of cyclohexanes, mixed the carbon nanotube slurry of 6 % of the weight of concentration so that a carbon nanotube might serve as 40 weight sections by solid content conversion to the rubber 100 weight section, and performed steam stripping, it was made to dry with hot air drying equipment, and the rubber constituent B of table 1 publication was obtained.

10 After kneading at 100 degrees C with 250 cc lab PURASUTO mill kneading machine for 4 minutes according to the combination formula of a publication using the rubber constituent B to a table 2, various measurement was performed using the vulcanizate which performed vulcanization for 10 minutes at 170 degrees C.

15 [0034]

Example 3

Except having carried out 40 weight sections mixing of the Idemitsu Kosan Diana process PW380 by mixing a carbon nanotube slurry so that a carbon nanotube may serve as 80 weight sections by solid content conversion to the rubber 100 weight section, it carried out like the example 2 and the rubber constituent C of table 1 publication was obtained.

20 After kneading at 100 degrees C with 250 cc lab PURASUTO mill kneading machine for 4 minutes according to the combination formula of a publication using the rubber constituent C to a table 2, various measurement was performed using the vulcanizate which performed vulcanization for 10 minutes at 170 degrees C.

25 [0035]

The example 1 of a comparison

Except that a carbon nanotube slurry is replaced with the diamond black H slurry which is a commercial item and it was made for a tire black H slurry to serve as 35 weight sections by solid content conversion to the rubber 100 weight section, it carried out like the example 1 and the rubber constituent D was obtained.

30 After kneading at 100 degrees C with 250 cc lab PURASUTO mill kneading machine for 4 minutes according to the combination formula of a publication using the rubber constituent D to a table 2, various measurement was performed using the vulcanizate which performed vulcanization for 30 minutes at 145 degrees C.

35 [0036]

The example 2 of a comparison

Except that a carbon nanotube slurry is replaced with the diamond black H slurry which is a commercial item and it was made for a tire black H slurry to serve as 80 weight sections by solid content conversion to the rubber 100 weight section, it carried out like the example 2 and the rubber constituent E was obtained.

40 After kneading at 100 degrees C with 250 cc lab PURASUTO mill kneading machine for 4 minutes according to the combination formula of a publication using the rubber constituent E to

a table 2, various measurement was performed using the vulcanizate which performed vulcanization for 10 minutes at 170 degrees C.

In addition, both the example and the example of a comparison of kneading workability and roll workability were good.

5 [0037]  
[A table 1]

10 [0038]  
\*1) Combined styrene content = 24 % of the weight  
\*2) Product made from JSR "EP21"  
\*3) Mitsubishi Chemical make "Diamond black H"  
\*4) Idemitsu Kosan make "Diana process PW380"

15 [0039]  
[A table 2]

20 [0040]  
A combination chemical shows number of copies to the rubber 100 weight section.  
\*5) Ouchi Shinko Chemical industrial company make, a trade name "NOKURAKKU 810NA"  
\*6) Ouchi Shinko Chemical industrial company make, a trade name "Selected Special Wax"  
\*7) Ouchi Shinko Chemical industrial company make, a trade name "Nocceler CZ"  
25 \*8) Ouchi Shinko Chemical industrial company make, a trade name "Nocceler D"  
\*9) Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make "Park Mill D-40"

[0041]

The comparison of an example 1 and the example 1 of a comparison and the comparison of examples 2 and 3 and the example 2 of a comparison show that the vulcanized rubber containing a carbon nanotube is excellent in a destructive property, and high febrility is shown.

30 [0042]

[Effect of the Invention]

While the elastomer constituent of this invention is excellent in workability, when it vulcanizes and is made into vulcanized rubber, it is excellent in the balance of high febrility and disruptive strength, and useful as high-damping materials, such as a rubber vibration insulator besides various rubber applications, for example, various tire ingredients, especially the charge of tread  
35 lumber of a high performance tire.

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00	C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/16	C 0 8 J 3/16	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/02	C 0 8 K 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2002-378830 (P2002-378830)  
(22) 出願日 平成14年12月27日 (2002. 12. 27)

(71) 出願人 000004178  
J S R株式会社  
東京都中央区築地五丁目6番10号  
(71) 出願人 596053644  
田路 和幸  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地  
川内住宅12-102  
(74) 代理人 100085224  
弁理士 白井 重隆  
(72) 発明者 田路 和幸  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地  
川内住宅12号棟102号室  
(72) 発明者 佐藤 義倫  
宮城県仙台市青葉区川平3丁目8-18番  
地 パビオン川平205号室

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エラストマー組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な加工性を有し、高発熱性、破壊特性が改良されたエラストマー組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) エラストマー100重量部に対し、(B) カーボンナノチューブを0.1～150重量部含有するエラストマー組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) エラストマー 100 重量部に対し、(B) カーボンナノチューブを 0.1 ～ 150 重量部含有することを特徴とするエラストマー組成物。

## 【請求項 2】

(A) エラストマーが天然ゴム、合成ゴムおよび熱可塑性エラストマーの群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 3】

合成ゴムがブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムおよびハイスチレンゴムの群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 2 記載のエラストマー組成物。 10

## 【請求項 4】

(B) カーボンナノチューブがウニ型カーボンナノチューブである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエラストマー組成物。

## 【請求項 5】

天然ゴムラテックスおよび／または乳化重合ゴム溶液とカーボンナノチューブ水系分散液とを均一に混合する工程と、その混合液を共凝固する工程とを含むエラストマー組成物の製造方法。

## 【請求項 6】

溶液重合エラストマー溶液および／または溶剤に分散したエラストマーとカーボンナノチューブ分散液とを均一に混合する工程と、その混合液を脱溶剤する工程とを含むエラストマー組成物の製造方法。 20

## 【請求項 7】

(B) カーボンナノチューブがウニ型カーボンナノチューブである請求項 5 ～ 6 のいずれかに記載のエラストマー組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、エラストマー組成物とその製造方法に関する。さらに詳しくは、カーボンブラ 30  
ックの代わりに、カーボンナノチューブを用いることにより、良好な加工性を有し、破壊特性と高発熱性に優れたエラストマー組成物およびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年の自動車に対する安定性の向上要求に伴い、高性能タイヤ用ゴム材料として、加工性、高発熱性、高破壊特性を備えた共役ジエン系ゴムが望まれている。通常、高発熱性にするためには、フィラー量を多くすることが一般的であるが、この場合、破壊特性の低下と加工性が悪化する問題がある。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、天然ゴム、ポリブタジエンゴムなどのエラストマー成分を用い、良好な加工性を有し、破壊特性と高発熱性に優れたエラストマー組成物を提供することにある。 40

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) エラストマー 100 重量部に対し、(B) カーボンナノチューブを 0.1 ～ 150 重量部含有することを特徴とするエラストマー組成物に関する。

ここで、(A) エラストマーとしては、天然ゴム、合成ゴムおよび熱可塑性エラストマーの群から選ばれた少なくとも 1 種が挙げられる。

また、上記合成ゴムとしては、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、エチレン・プロ 50



ピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムおよびハイスチレンゴムの群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

また、上記熱可塑性エラストマーとしては、1, 2-シンジオタクチックポリブタジエン、水添ジエン系(共)重合体およびブロック共重合体の群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

本発明のエラストマー組成物は、天然ゴムラテックスおよび/または乳化重合ゴム溶液とカーボンナノチューブ水系分散液とを均一に混合する工程と、その混合液を共凝固する工程とを含む製造方法によって、得ることができる。

また、本発明のエラストマー組成物は、溶液重合エラストマー溶液および/または溶剤に分散(溶解)したエラストマーとカーボンナノチューブ分散液とを均一に混合する工程と、その混合液を脱溶剤する工程とを含む製造方法によって、得ることができる。 10

以上の本発明のエラストマー組成物およびその製造方法に用いられる上記(B)カーボンナノチューブとしては、ウニ型カーボンナノチューブが好ましい。

#### 【0005】

##### 【発明の好ましい実施形態】

(A)エラストマーとしては、天然ゴム、合成ゴムおよび熱可塑性エラストマーの群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

このうち、上記合成ゴムとしては、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムおよびハイスチレンゴムの群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。 20

#### 【0006】

本発明において、(A)エラストマーのムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100℃)は、30~200の範囲であることが好ましく、30未満では破壊強度が悪化し、一方、200を超えると加工性が低下する。また、ムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100℃)が150を超えた重合体もそのままでは加工性に劣り好ましくないが、芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や重量平均分子量が15万以下の液状ポリマーを添加することで、ムーニー粘度を100以下に下げて、加工上問題なく使用できるようにすることもできる。用いられる伸展油としては、ジエン系ゴムに通常用いられる伸展油や軟化剤であれば特に制限されないが、鉱物油系の伸展油が好ましく用いられる。一般的に、鉱物油の伸展油は、芳香族系オイル、脂環族系オイル、および脂肪族系オイルの混合物であり、これらの量割合によって芳香族系、脂環族系、脂肪族系と分類されており、いずれのものも使用することができる。なかでも、粘度比重恒数(V.G.C.値)が0.900~1.049の芳香族系鉱物油(アロマティックオイル)および0.800~0.899の脂肪族系鉱物油(ナフテニックオイル)が、低ヒステリシス性/ウェットスキッド抵抗の点から好ましく用いられる。 30

本発明によれば、本発明の(A)エラストマー100重量部および伸展油5~50重量部からなる油展エラストマーが好ましく提供される。

#### 【0007】

なお、(A)エラストマーを含有した重合反応溶液の場合、通常の方法について用いられる方法、例えば、溶液状態で安定剤などを添加した後、必要に応じて芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や重量平均分子量が15万以下の液状ポリマー(あるいは前記液状ポリマーの溶液)を添加して、直接乾燥法やスチームストリッピング法によってエラストマーと溶剤とを分離して洗浄し、真空乾燥機、熱風乾燥機やロールなどにより乾燥し、本発明の用いられる(A)エラストマーを単離することができる。 40

#### 【0008】

次に、本発明で用いられる(B)カーボンナノチューブの種類や製造方法については特に限定されるものではないが、カーボンより形成され、直径がナノメートルオーダーでチューブ状をなすものである。例えば、特開平6-157016号公報、特開平6-2801 50

16号公報、特開平10-203810号公報、特開平11-11917号公報などの各公報に開示される製造方法で得られたカーボンナノチューブを使用することができる。カーボンナノチューブの合成には、アーク放電法を利用するのが一般的になってきているが、その他、レーザー蒸発法や熱分解法、プラズマ放電を利用する方法などが近年研究され、それらの方法により得られるカーボンナノチューブを使用することもできる。

【0009】

カーボンナノチューブは、炭素原子が構成する六角網目がチューブ状に連なった構造を有している。六角網目のチューブが1枚構造のものはシングルウォールナノチューブ（以下、SWNTと略称する）と呼ばれ、一方、多層の六角網目のチューブから構成されているものはマルチウォールナノチューブ（以下、MWNTと略称する）と呼ばれている。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件などによってある程度決定される。

【0010】

生成物には、カーボンナノチューブと同時に、非晶質カーボンナノ粒子、フラーレン類および金属ナノ粒子なども副生成物として混入するが、これらの副生成物が含まれていてもよいが、高純度のカーボンナノチューブを用いれば、なお特性が良くなる。フラーレン類などは、トルエン、二硫化水素、ベンゼン、クロロベンゼンなどの有機溶剤に可溶なため、抽出が可能である。また、カーボンナノチューブの層間は、カーボンナノ粒子やグラファイト片の層間よりも狭いため、このことを利用し、ナノ粒子やグラファイト片のみ選択的に層間化合物を形成し、より低温で焼結させて取り除くことが可能である。これにより、処理温度が低くなった分、燃焼によるナノチューブの消耗を抑えることができ、回収率が上がる。

【0011】

また、生成方法にもよるが、カーボンナノチューブは、高アスペクト比の材料であり、生成されたものも複雑に絡み合った構造を有している場合が多い。これらは超音波分散などで分散させても良いが、好ましくは所定の条件で粉碎処理をして、カーボンナノチューブの長さを生成時より短く加工しても良い。粉碎処理の方法は限定されないが、せん断、すりつぶしなどの乾式粉碎法、または界面活性剤を含む水や有機溶剤などを含むボールミル、ホモジナイザーなどを利用する方法が採用される。

【0012】

本発明で使用される(B)カーボンナノチューブは、SWNT、MWNTのいずれかに限ったものではない。さらに、カーボンナノチューブに金属または他の無機物や有機物を含むもの、カーボンナノチューブ内に炭素または他の物質が充填されたもの、カーボンナノチューブがコイル状（螺旋状）またはフィブリル状のもの、その他いわゆるナノファイバーも用いることができる。また、カーボンナノチューブの直径と長さも限定されるものではないが、製造の容易性や機能発現性などの点から、カーボンナノチューブの直径は1~20nm、チューブ長さは50nm~100μmの範囲が好ましい。

【0013】

本発明に用いられる(B)カーボンナノチューブとしては、特にウニ型カーボンナノチューブが好ましい。このウニ型カーボンナノチューブは、希土類金属を触媒としてアーク放電を行うと、ウニのような形のSWNTが合成される。FeやNi、Coなどで合成される長いカーボンナノチューブは、長すぎるために分散性が悪くなるという欠点がある。これに対し、ウニ型SWNTの場合、長さが50~100nmと短く、また放射状にまっすぐ伸びているため、上記(A)エラストマーに対し、補強性が高く、得られるエラストマー組成物の破壊強力が大きいという効果が得られる。

【0014】

(A)~(B)成分の配合割合は、(A)エラストマー100重量部に対し、(B)カーボンナノチューブが0.1~150重量部、好ましくは5~100重量部である。0.1重量部未満では、破壊強力が劣る。一方、150重量部を超えると、加工性が悪化する。

【0015】

本発明のエラストマー組成物を得るには、▲ 1 ▼ (A) エラストマーがラテックス系の場合には、(B) カーボンナノチューブは水系分散液として、両者をブレンドすることにより、また、▲ 2 ▼ (A) エラストマーが溶液系の場合には、(B) カーボンナノチューブを溶剤に分散(溶解)した分散液として、両者をブレンドすることによって得ることができる。

【 0 0 1 6 】

すなわち、▲ 1 ▼ (A) エラストマーがラテックス系の場合、例えば、天然ゴムラテックスおよび／または乳化重合ゴム溶液とカーボンナノチューブ水系分散液を均一に混合し、次いで、この混合液を共凝固すればよい。

具体的には、カーボンナノチューブを水単独または乳化剤もしくは分散剤を併用して 5 ～ 50 重量%濃度で予備混合させたのち、ホモジナイザーなどの攪拌装置を用いて均一に分散させ、スラリー化させる。次いで、上記カーボンナノチューブスラリー液中へ、ゴムラテックスを加えて、攪拌して均一に混合する。次いで、濃度 1 ～ 20 重量%の塩水中へ、上記カーボンナノチューブスラリーとゴムラテックスの混合物を徐々に添加し、酸を用いて pH を 4 ～ 7 に調整する。凝固物を金網でろ過し、必要に応じて、回収ポリマーの洗浄を実施する。次いで、この回収ポリマーを 70 ～ 120℃の熱風乾燥機を用いて 1 ～ 10 時間乾燥し、共凝固物を得る。

【 0 0 1 7 】

また、▲ 2 ▼ (A) エラストマーが溶液系の場合には、例えば、溶液重合エラストマー溶液および／または溶剤などに分散(溶解)したエラストマーとカーボンナノチューブ分散液を均一に混合し、次いで、この混合液を脱溶剤すればよい。

具体的には、カーボンナノチューブを、有機溶剤、水単独または乳化剤もしくは分散剤を併用して、5 ～ 50 重量%で予備混合させたのち、ホモジナイザーなどの攪拌装置を用いて均一に分散させてスラリー化させる。次いで、上記カーボンナノチューブスラリー液中へ、溶液重合エラストマー溶液を加えて、攪拌し均一に混合する。その後、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどの安定剤を添加し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行ない、100 ～ 120℃熱ロールでゴムを乾燥して、共凝固物を得る。

【 0 0 1 8 】

なお、上記▲ 1 ▼～▲ 2 ▼の方法では、カーボンナノチューブは、水系あるいは溶剤系に分散している場合のみならず、溶解している場合であってもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明のエラストマー組成物には、加硫剤を、(A) エラストマー 100 重量部に対して、好ましくは 0.5 ～ 10 重量部、さらに好ましくは 1 ～ 6 重量部の範囲で用いることができる。

【 0 0 2 0 】

加硫剤としては、代表的には硫黄を、また、その他に硫黄含有化合物、過酸化物などを挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

また、加硫剤と併用してスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などの加硫促進剤を必要に応じた量用いてもよい。さらに、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤などを必要に応じた量用いてもよい。

【 0 0 2 2 】

さらに、本発明のエラストマー組成物には、混練り時の加工性改良、あるいはウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性のバランスをさらに向上させる目的で、下記相溶化剤を混練り時に添加することもできる。

好ましい相溶化剤は、エポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物および水酸基含有化合物から選択される有機化合物であるか、またはアルコキシシラン化合物、シロキサン化合物およびアミノシラン化合物から選択されるシリコン化合物である。

【 0 0 2 3 】



相溶化剤の有機化合物の具体例として、下記の化合物が挙げられる。

エポキシ基含有化合物：ブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、酸化プロピレン、ネオペンチルグリコールシグリシジルエーテル、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステルなど。

カルボン酸化合物：アジピン酸、オクチル酸、メタクリル酸など。

カルボン酸エステル化合物：アクリル酸エステル、アクリル酸ジエチレン、メタクリル酸エチル、オルト酢酸エステル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、ジメチルカーボネート、p-ヒドロキシフェニル酢酸、ポリエステル系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤など。

ケトン化合物：メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトンなど。

エーテル化合物：イソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなど。

アルデヒド化合物：ウンデシレンアルデヒド、デシルアルデヒド、バニリン、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド、クミンアルデヒドなど。

水酸基含有化合物：イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール、オクタンジオール、エチレングリコール、メチルシクロヘキサノール、2-メルカプトエタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1-オクタデカノール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコールなど。

なかでも、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、水酸基含有化合物が好ましい。

10

20

【0024】

相溶化剤のシリコン化合物の具体例としては、

アルコキシシラン化合物：トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなど、

シロキサン化合物：ジメチルシロキサンオリゴマー、シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル、高級アルコキシ変性シリコンオイル、高級脂肪酸含有シリコンオイルなど、

アミノシラン化合物：ヘキサメチルシラザン、ノナメチルトリシラザン、アニリトリメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、トリエチルアミノシランなど、なかでもシラザン化合物、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシランが好ましい。

30

【0025】

本発明のエラストマー組成物は、上記のように、(A)～(B)成分を共凝固あるいは共脱溶剤によって、複合体としたのち、他の添加剤を配合して、下記条件で混練りすることによって調製することもできるが、さらに、(A)エラストマー、(B)カーボンナノチューブ、その他の添加剤などを、下記のようにして混合して製造することもできる。

(1) (A)成分、(B)成分、その他の添加剤を同時に混合する工程を含む製造方法。

(2) (A)成分と(B)成分とを固体状態であらかじめ混合する工程と、その混合物とその他の添加剤を混合する工程を含む製造方法。

40

【0026】

この際、各成分は、バンバリーミキサーなどの混練機を使用して20～200℃、好ましくは20～180℃の温度で混練することにより調製することができる。

得られた混合物を冷却後、さらに硫黄などの加硫剤および加硫促進剤などをバンバリーミキサーやミキシングロールを用いて配合し、所定の形状に成形後、130～200℃、好ましくは140～180℃の温度で加硫して、任意形状の加硫ゴム、すなわちゴム製品を製造することができる。

【0027】

本発明のエラストマー組成物は、トレッド、サイドウォール、カーカスなどの高性能タイ 50

ヤ用途や防振ゴムに好適に用いることができ、また、ベルト、ホース、防振ゴム、履き物などのその他の工業用品にも好適に用いることができる。

【0028】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0029】

なお、実施例中の各種の測定は下記の方法に拠った。

(1) 結合スチレン含量

270 MHz  $^1\text{H}$ -NMRによって求めた。

10

(2) ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100℃)

JIS K6300に従って、Lローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100℃で求めた。

【0030】

実施例1

窒素置換した重合用容器に、水200重量部、ロジン酸石鹼4.5重量部、ブタジエン76.5重量部、スチレン23.5重量部、およびt-ブートデシルメルカプタン0.3重量部を仕込んだ。

その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メンタンハイドロパーオキサイド0.1重量部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.07重量部、硫酸第1鉄7水和物0.05重量部、およびソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15重量部を添加して重合を停止させた。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度21重量%のジエン系ゴムラテックスを得た。

20

その後、ジエン系ゴムラテックスと濃度6重量%のカーボンナノチューブスラリーを、ゴム100重量部に対しカーボンナノチューブが20重量部となるように混合し、硫酸と塩化ナトリウムにより凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、表1記載のゴム組成物Aを得た。

【0031】

得られたゴム組成物Aを用い、表2に記載の配合処方に従って、250ccラボプラストミル混練り機を用い、ゴム組成物Aを120g、亜鉛華3g、ステアリン酸2g、老化防止剤1g、ワックス1g、加硫促進剤CZを1.5g、加硫促進剤Dを1g、および硫黄1.5gを、70℃で1分混練りしたのち、145℃で30分の加硫を行った加硫物を用いて、下記に従い、加硫ゴムの物性評価を行った。

30

【0032】

<加硫ゴムの物性評価>

(イ) 引張強度 (300%モジュラス)、TB, EB

引張強度 (300%モジュラス) は、JIS K6301に従って測定した。

指数で表示し、数値が大きいほど、引張強度が大きく、破壊特性が良好である。

TB, EBも、JIS K6301に従って測定した。

(ロ) 50℃反撥

40

JIS K6301に従って測定した。なお、50℃で測定した。この数値が小さいほど、高発熱性となる。

【0033】

実施例2

JSR(株)製のEP21 200gをシクロヘキサン1リッターに溶解し、濃度6重量%のカーボンナノチューブスラリーを、ゴム100重量部に対しカーボンナノチューブが固形分換算で40重量部となるように混合し、スチームストリッピングを行い、熱風乾燥機で乾燥させて、表1記載のゴム組成物Bを得た。

ゴム組成物Bを用い、表2に記載の配合処方に従って、250ccラボプラストミル混練り機で100℃で4分、混練りしたのち、170℃で10分の加硫を行った加硫物を用い

50



て各種測定を行った。

【 0 0 3 4 】

### 実施例 3

カーボンナノチューブスラリーを、ゴム 1 0 0 重量部に対しカーボンナノチューブが固形分換算で 8 0 重量部となるように混合し、かつ出光興産社製ダイアナプロセス P W 3 8 0 を 4 0 重量部混合した以外は、実施例 2 と同様に行い、表 1 記載のゴム組成物 C を得た。ゴム組成物 C を用い、表 2 に記載の配合処方に従って、2 5 0 c c ラボプラストミル混練り機で 1 0 0 ℃で 4 分、混練りしたのち、1 7 0 ℃で 1 0 分の加硫を行った加硫物を用いて各種測定を行った。

【 0 0 3 5 】

10

### 比較例 1

カーボンナノチューブスラリーを市販品であるダイヤブラック H スラリーに代えて、ゴム 1 0 0 重量部に対しダイヤブラック H スラリーが固形分換算で 3 5 重量部となるようにした以外は実施例 1 と同様に行い、ゴム組成物 D を得た。

ゴム組成物 D を用い、表 2 に記載の配合処方に従って、2 5 0 c c ラボプラストミル混練り機で 1 0 0 ℃で 4 分、混練りしたのち、1 4 5 ℃で 3 0 分の加硫を行った加硫物を用いて各種測定を行った。

【 0 0 3 6 】

### 比較例 2

カーボンナノチューブスラリーを市販品であるダイヤブラック H スラリーに代えて、ゴム 1 0 0 重量部に対しダイヤブラック H スラリーが固形分換算で 8 0 重量部となるようにした以外は実施例 2 と同様に行い、ゴム組成物 E を得た。

ゴム組成物 E を用い、表 2 に記載の配合処方に従って、2 5 0 c c ラボプラストミル混練り機で 1 0 0 ℃で 4 分、混練りしたのち、1 7 0 ℃で 1 0 分の加硫を行った加硫物を用いて各種測定を行った。

なお、実施例、比較例のいずれも、練り加工性およびロール加工性は良好であった。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

ゴム組成物	A	B	C	D	E
スチレン・ブタジエンゴム * 1)	1 0 0			1 0 0	
イソレン・プロピレンゴム * 2)		1 0 0	1 0 0		1 0 0
カーボンナノチューブ量 (重量部)	2 0	4 0	8 0		
カーボンブラック * 3) (重量部)				3 5	5 0
軟化剤 * 4) (重量部)			4 0		
ムーニー粘度	9 7	7 0	9 0	3 7	6 0

30

【 0 0 3 8 】

\* 1) 結合スチレン含量=2 4 重量%

\* 2) J S R 社製 「E P 2 1」

\* 3) 三菱化学社製 「ダイヤブラック H」

\* 4) 出光興産社製 「ダイアナプロセス P W 3 8 0」

【 0 0 3 9 】

【表 2】

40

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
配合処方 (重量部)					
ゴム組成物種 部数	A 1 2 0	B 1 4 0	C 2 2 0	D 1 3 5	E 1 5 0
亜鉛華	3	5	5	3	5
ステアリン酸	2	0. 5	0. 5	2	0. 5
老化防止剤 * 5)	1	1	1	1	1
ワックス * 6)	1			1	
加硫促進剤 CZ * 7)	1.5			1.5	
加硫促進剤 D * 8)	1			1	
硫黄	1.5	0. 2	0. 2	1.5	0. 2
ジグナル・材料 * 9)		6. 8	6. 8		6. 8
評価結果					
引張試験 :					
M 3 0 0 (MP a)	17.8	18.4	17.5	9.8	16.1
T B (MP a)	25.5	19.7	18.4	24.5	17.5
E B (%)	580	370	380	540	340
5 0℃反撥 (%)	4 1	4 1	3 5	5 8	5 4

10

## 【 0 0 4 0 】

20

配合薬品は、ゴム 1 0 0 重量部に対する部数を示す。

\* 5) 大内新興化学工業社製、商品名「ノクラック 8 1 0 N A」

\* 6) 大内新興化学工業社製、商品名「サンノック」

\* 7) 大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラー C Z」

\* 8) 大内新興化学工業社製、商品名「ノクセラー D」

\* 9) 日本油脂社製 「パークミル D - 4 0」

## 【 0 0 4 1 】

実施例 1 と比較例 1 の比較、および実施例 2 , 3 と比較例 2 の比較より、カーボンナノチューブを含有した加硫ゴムは、破壊特性に優れ、高発熱性を示すことが分かる。

## 【 0 0 4 2 】

30

## 【 発明の効果 】

本発明のエラストマー組成物は、加工性に優れるとともに、加硫処理を施して加硫ゴムとしたときに、高発熱性、破壊強度のバランスに優れており、各種ゴム用途、例えば各種タイヤ材料、特に高性能タイヤのトレッド用材料のほか、防振ゴムなどの制振材料として有用である。

フロントページの続き

(72) 発明者 小林 直一

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 宇田川 良行

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA06 AA07 AA08 AA16 AA23 AA60 AC04 AD02 AE30 DA32

DB01

4J002 AC031 AC061 AC071 AC081 AC111 BB151 BD121 BG041 CP031 DA016

FA046 FD016 FD020 FD200 GN01